

Aminoaluminum Hydride 에 의한 카르복시酸 에스테르류의 환원반응

鄭 憲 商

Reduction of Esters of Carboxylic Acids by Aminoaluminum Hydrides

Jung Duk - sang

Abstract

A method for the preparation of aldehydes from esters of carboxylic acids by use of diaminoaluminum hydrides such as bis(4 - methyl - 1 - piperazinyl) aluminum hydride (BMPA), dimorpholinoaluminum hydride (DMA) and dipiperidionaluminum hydride (DPA) was described.

It was found that BMPA, DMA and DPA reduce esters of carboxylic acids of aldehydes in good yield very smoothly without accompanying alcohols.

I. 緒 論

카르복시酸 誘導體들로부터 알데히드를 제조하는 것은 有機合成과정에서 매우 중요한 반응에 속한다. Lithium tri-*t*-butoxyaluminum hydride, diisobutylaluminum hydride 및 sodium aluminum hydride 등이 카르복시酸 에스테르류로부터 알데히드류를 제조하는데 좋은 還元劑로서 보고^{1, 2, 3)}되었는데, 이들 水素化物중에서 lithium tri-*t*-butoxyaluminum hydride 는 카르복시酸의 phenyl ester 를 대응하는 알데히드로 환원시키지만 alkyl ester 의 환원에는 적당하지 못하고, 그리고 diisobutyl-

aluminum hydride 나 sodium aluminum hydride 는 여러가지 반응조건을 잘 조절 해주면 알데히드의 收得率이 높아지지만, 芳香族알데히드의 收得率은 脂肪族알데히드 보다는 낮다는 결점이 있다. 이와 같은 결점을 보완해주는 還元劑로서 tetrahydrofuran 중에서 아민류에 수소화알루미늄을 작용시켜서 만든 diaminoaluminum hydride 류가 개발되었는데, 특히 bis(4-methyl-1-piperazinyl) aluminum hydride (BMPA) 가 遊離카르복시酸류를 알데히드로 환원시키는데 매우 유용하다는 실험결과가 보고되었다.⁴⁾

본 실험에서는 카르복시酸 에스테르를 알데히드로 환원시키는데 還元劑로서 diaminoaluminum hydride 류인 BMPA, dimorpholinoaluminum hydride(DMA) 및 dipiperidinoaluminum hydride (DPA) 를 사용하여 이들의 환원성을 비교 고찰하였다.

II. 材料 및 方法

1. 實驗 材料

본 실험에 사용된 시약은 독일 Merck 제와 일본 Wako 제 시약 1 급을 사용하였고, 환원제들은 문헌^{4, 5, 6)}에 알려진대로 N-methylpiperazine, morpholine, di-n-propylamine, N-methylaniline 과 같은 2 차 아민류 2 mole 과 aluminum hydride 1 mole 을 tetrahydrofuran 중에서 반응시켜서 제조하여 사용하였다. 생성된 알데히드의 확인으로 m.p. 측정은 Fisher-Jhons, Melting point Apparatus, I. R 은 Perkin-Elmer IR-457, 또 N.M.R 은 Varian EM 360A(60 MHz) 를 사용하였다.

2. 實驗 方法

가. Ethyl palmitate 의 還元反應

고리 아민류로부터 유도된 diaminoaluminum hydride 인 BMPA, DMA, DPA 와 알킬 또는 芳香族아민류에서 얻어진 diaminoaluminum hydride 등의 還元劑를 ethyl palmitate 와 여러가지 비율로 혼합하여 tetrahydrofuran 중에서 70°C 로 6 시간동안 還流시켜 palmitaldehyde 를 제조하였다. 반응결과는 표 1 에 요약되어 있다.

Table 1. Yields of palmitaldehyde in the reduction of ethyl palmitate by diaminoaluminum hydrides

Diaminoaluminum Hydrides $HA\ell-(X)_2$	Ratio (Reagent/ Ester)	Palmitaldehyde ^{a)} (%)	Others ^{a)} (%)
$X = -N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{NMe (BMPA)}$	1.5	50	
$-N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{NMe (BMPA)}$	2.0	80	
$-N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O (DMA)}$	2.0	75	
$-N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	1.5	61	27 ^{b)}
$-N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	2.0	74	
$-N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N-CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	1.5	57	16 ^{c)}
$-N \begin{array}{l} \diagup \text{Et} \\ \diagdown \text{Et} \end{array}$	2.0	29	
$-N \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{Me} \end{array}$	2.0	19	57 ^{d)}
$X_2 = -N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N-}$	2.0	42	

a) By isolation.. b) N-Palmitoylpiperidine.

c) N-Benzyl-N'-palmitoylpiperazine.

d) N-Hexadecyl-N-Methylaniline.⁷⁾

나. 카르복시酸 에스테르의 還元反應








Tetrahydrofuran 10 ml에 ethyl hydrocinnamate 1.43 g (8.0 mmol) 을 가하고

이 혼합용액을 냉각된 還元劑용액에 가하여 70℃로 6 시간동안 還流시킨다음 투명한 반응용액을 0℃로 냉각시키고 물 0.9 ml (50 m mol) 를 가하면 침전이 생선된다. 이 현탁액을 다시 70℃로 加溫하여 여과하고 tetrahydrofuran으로 세척한다. 濾液과 세척액을 합하여 진공증류로 용매를 제거시킨다. 殘渣를 ether에 용해시키고, 물, 5% H₂SO₄또 물로 연속적으로 세척하여 Na₂SO₄로 건조시키면 crude oil이 얻어진다. 이 oil을 column chromatography로 정제하면 hydrocinnamaldehyde 820mg(76%)이 얻어진다.

I. R. 1,720 cm⁻¹, N. M. R (CDCl₃) δ 2.3-3.0(m, 4H), 7.10 (S, 5H), 9.55 (S, 1H), 2,4-dinitrophenylhydrazone, m. p. 147~149℃ (ref. ⁸) m. p. 149℃

이 밖의 다른 카르복시酸 에스테르류의 還元反應도 위와 같은 방법으로, BMPA 또는 DMA 2 mole 과 에스테르류 1 mole 의 혼합용액을 tetrahydrofuran중에서 실온에서 하루동안 방치시키거나 70℃로 6 시간동안 還流시켜 加水分解하면 좋은 收得率로 대응하는 알데히드를 얻을 수 있다. 반응결과 및 반응조건은 표 2에 수록되어 있다.

Table 2. Yields of aldehydes in the reduction of various esters of carboxylic acids by diaminoaluminum hydrides

Esters of Carboxylic Acids	Diaminoaluminum Hydrides	Ratio of Reagent / Esters	Conditions	Aldehydes ^{a)} (%)
n-C ₅ H ₁₁ COOEt	BMPA	2.0	refl. 6 hrs	(78)
n-C ₉ H ₁₉ COOEt	BMPA	2.0	refl. 6 hrs	86
n-C ₁₅ H ₃₁ COOEt	BMPA	2.0	refl. 6 hrs	80
n-C ₁₅ H ₃₁ COOEt	BMPA	4.0	refl. 6 hrs	78
n-C ₁₅ H ₃₁ COOEt	DMA	2.0	refl. 20 hrs	73
 - COOMe	DMA	1.5	refl. 15 hrs	(50) ^{a)}
 - COOMe	BMPA	2.0	refl. 10 hrs	(72)
 - COOBut	BMPA	2.0	refl. 10 hrs	(64)
 - COO- 	BMPA	2.0	refl. 10 hrs	(75)
 -CH ₂ CH ₂ COOEt	BMPA	2.0	refl. 6 hrs	76(84)
N-  -COOMe	BMPA	2.0	refl. 6 hrs	56

a) Yields by analysis with 2,4-dinitrophenylhydrazine are shown in parentheses.

b) N-Benzoylmorpholine was obtained in 37% yield.

Ⅲ. 結果 및 考察

二酸鹽基인 diaminoaluminum hydride 류는 수소화알루미늄과 2차 아민류에 의해 tetrahydrofuran 중에서 다음 반응과 같이 생성된다.

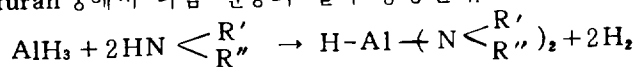


표 1 에서 보면, diaminoaluminum hydride 류중에서 고리 아민류로부터 유도된 BMPA, DMA 및 DPA가 알킬 또는 芳香族아민류에서 얻어진 diaminoaluminum hydride 류보다 ethylpalmitate 를 환원시켰을때 얻어진 palmitaldehyde 의 收得率이 더 높은 것을 볼 수 있는데, 이는 카르복시酸을 알데히드로 환원⁴⁾시켰을 때 나타나는 경우와 비슷하다.

표 2 에서도 BMPA 와 DMA 는 여러가지 카르복시酸 에스테르를 알코올의 생성을 수반하지 않고 높은 수득율로 대응하는 알데히드로 환원시키는 것을 볼 수 있다.

만일 환원반응 완결전에 반응혼합물을 加水分解하면 에스테르류로부터 카르복시酸 amide 가 알데히드와 함께 생성되어 알데히드의 收得率이 낮아지게 된다.

Ⅳ. 摘 要

본 실험에서 고리 아민류로부터 제조된 diaminoaluminum hydride 인 BMPA, DMA 및 DPA가 알코올생성을 수반하지 않고 좋은 收得率로 카르복시酸 에스테르를 대응하는 알데히드로 매우 순조롭게 환원시키는 것을 알 수 있다. 이는 카르복시酸 에스테르로부터 알데히드를 合成하는 또 하나의 좋은 방법이라는 것을 시사하는 것이며 또 BMPA, DMA 및 DPA는 알킬 또는 芳香族아민류에서 유도된 diaminoaluminum hydride 보다도 더 좋은 선택환원제라는 것을 나타내는 것이다.

參 考 文 獻

- 1) P.M.Weissman and H.C.Brown, *J. Org. Chem.*, *31*, 283(1966).
- 2) L.I.Zakharkin and I.M.Khorlina, *Tetrahedron Lett.*, 619(1962).
- 3) L.I.Zakharkin, V.V.Gavilenko, D.N.Maslin and I.M.Khorlina, *ibid.*, 2087(1963).
- 4) M.Muraki and T.Mukaiyama, *Chem. Lett.*, 1447(1974).
- 5) H.C. Brown and N.M. Yoon, *J. Amer. Chem. Soc.*, *88*, 1464(1966).
- 6) N.M. Yoon and H.C. Brown, *ibid.*, *90*, 2927(1968).
- 7) W.B.Wright, Jr., *J. Org. Chem.*, *27*, 1042(1962).
- 8) R.L. Shiner, R.C.Fuson and D.Y.Curtin, *The Systematic Identification of Organic compounds*, Jhon Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y., 1956, pp. 238.